



03500.017881

DPW

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of:)
: Examiner: Unassigned
Hiroshi SHIMODA)
: Group Art Unit: Unassigned
Application No.: 10/772,269)
:
Filed: February 6, 2004)
:
For: METHOD OF PRODUCING)
PHOTOVOLTAIC ELEMENT :
) May 11, 2004

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

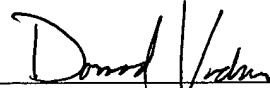
Sir:

In support of Applicant's claim for priority under 35 U.S.C. § 119, enclosed is
a certified copy of the following foreign application:

Japan 2003-029444, filed February 6, 2003.

Applicant's undersigned attorney may be reached in our Washington, D.C. office by telephone at (202) 530-1010. All correspondence should continue to be directed to our address given below.

Respectfully submitted,

A handwritten signature in dark ink, appearing to read "Damond E. Vadnais", is written over a horizontal line.

Attorney for Applicant
Damond E. Vadnais
Registration No. 52,310

FITZPATRICK, CELLA, HARPER & SCINTO
30 Rockefeller Plaza
New York, New York 10112-3800
Facsimile: (212) 218-2200
DEV/vc

DC_MAIN 165744v1

03500.017881
Appln. No. 10/772,209 C F O 17881
Filed: February 6, 2004
Applicant: Hiroshi Shimoda US
hda

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 6 日
Date of Application:

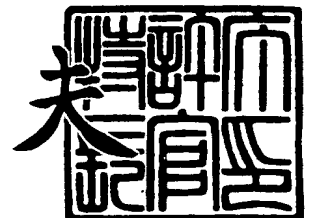
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 2 9 4 4 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 2 9 4 4 4]

出 願 人 キヤノン株式会社
Applicant(s):

2 0 0 4 年 2 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 1 2 8 7 7

【書類名】 特許願

【整理番号】 251141

【提出日】 平成15年 2月 6日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 H01L 31/04

【発明の名称】 光起電力素子の製造方法

【請求項の数】 10

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号キャノン株式会社
 内

 【氏名】 下田 寛嗣

【特許出願人】

 【識別番号】 000001007

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号

 【氏名又は名称】 キャノン株式会社

 【代表者】 御手洗 富士夫

 【電話番号】 03-3758-2111

【代理人】

 【識別番号】 100090538

 【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号キャノン株式会社
 内

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 西山 恵三

 【電話番号】 03-3758-2111

【選任した代理人】

【識別番号】 100096965

【住所又は居所】 東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号キャノン株式会
社内

【弁理士】

【氏名又は名称】 内尾 裕一

【電話番号】 03-3758-2111

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011224

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9908388

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光起電力素子の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 少なくとも基板上に裏面反射層、半導体層、及び透明電極層が順次積層された光起電力素子を電解質溶液中に浸漬し、該光起電力素子に対し順方向電圧を印加し、該光起電力素子の短絡部における前記透明電極層を還元する電解処理により、該光起電力素子の欠陥による短絡電流通路を選択的に除去する工程を有する光起電力素子の製造方法において、前記光起電力素子に印加した順方向電圧を 0 V 乃至は前記透明電極層の還元反応が起きない順方向電圧まで降下させる工程における電圧勾配を、常に -15 V/s 以上とすることを特徴とする光起電力素子の製造方法。

【請求項 2】 順方向電圧を降下させる時間が、0.3 s 以上であることを特徴とする請求項 1 に記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項 3】 前記順方向電圧が、前記光起電力素子の開放電圧以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項 4】 前記印加電圧が前記光起電力素子の開放電圧以上の順方向電圧と 0 V 乃至は前記透明電極層の還元反応が起きない順方向電圧を行き来する台形波であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項 5】 前記印加電圧が前記光起電力素子の開放電圧以上の順方向電圧と 0 V 乃至は前記透明電極層の還元反応が起きない順方向電圧を行き来するノコギリ波であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項 6】 前記印加電圧を複数回印加することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項 7】 電解処理後、前記光起電力素子を水洗、乾燥することを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項 8】 前記電解質溶液の電気伝導度が、 $20 \sim 100 \text{ mS/cm}$ であることを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の光起電力素子の製造方

法。

【請求項 9】 前記電解質溶液の液温が、2 0℃～8 0℃の温度範囲であることを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれかに記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項 1 0】 前記光起電力素子が、薄膜太陽電池であることを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の光起電力素子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、光起電力素子、特に薄膜太陽電池の製造方法に関するものであり、良好な特性及び歩留りの高い光起電力素子の構成、特に太陽電池の構成に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

近年、太陽電池による太陽光発電の実用化に向けて様々な研究開発が行われている。太陽電池を電力需要を賄うものとして確立させるためには、使用する太陽電池の光電変換効率が十分に高く、信頼性に優れたものであり、且つ大量生産が可能であることが要求される。

【0 0 0 3】

アモルファスシリコン太陽電池は、結晶系 S i 等を用いて作成される太陽電池と比較して、低コストで生産可能で量産性に富んでいることなどから注目されている。その理由は原料ガスとしてシラン等の容易に入手できるガスを使用し、これをグロー放電分解して、金属シートや樹脂シート等の比較的安価な帯状基板上に半導体膜等の堆積膜の形成が可能なためである。

【0 0 0 4】

また、一方ではアモルファスシリコン太陽電池と比較して光照射時の光電変換効率の低下（所謂光劣化）が少なく、且つ多結晶シリコン太陽電池等の結晶系シリコン太陽電池と比較してかなり低温で形成が可能な微結晶シリコン太陽電池の研究開発も進んで行なわれている。

【0 0 0 5】

ところで、太陽電池を一般家庭の電力供給用として用いる場合には約 3 k W の出力が必要となり、光電変換効率 1 0 % の太陽電池を用いた場合には 3 0 m² の面積となり、大面積の太陽電池が必要とされる。しかしながら、太陽電池の製造工程上、大面積にわたって欠陥の全く無い太陽電池を作製することは非常に困難である。

【 0 0 0 6 】

例えば、小ランダムに柱状に成長した微結晶シリコンでは粒界部分に低抵抗な部分が生じてしまったり、粒界を通じてシャントパスを形成し易い。また、アモルファスシリコンの様な薄膜太陽電池においては、半導体層の成膜時にダスト等の影響によりピンホールや欠陥が生じてシャントの原因となり、光電変換効率や歩留りを著しく低下させることが知られている。

【 0 0 0 7 】

更にピンホールや欠陥ができる原因とその影響を詳しく述べると、例えばステンレス基板上に堆積したアモルファスシリコン太陽電池の場合では、基板表面は完全に平滑な面とは言えず傷や打痕が存在することや、入射光を有効利用する目的で基板上に凹凸構造を持つ裏面反射層を設けたりするため、n、p 層のように数 1 0 n m の厚みの薄膜の半導体層がこのような表面を完全にカバーし難いことが挙げられる。

【 0 0 0 8 】

太陽電池の第一の電極（下部電極）と第二の電極（上部電極）との間にある半導体層が、ピンホール等により失われていて下部電極と上部電極が直接接触したり、半導体層が完全に失われていないまでも低抵抗なシャントとなっている場合には、光によって発生した電流が上部電極を平行に流れてシャント部の低抵抗部分に流れ込むことになり電流を損失することになる。この様な電流損失があると太陽電池の開放電圧は低下する。アモルファスシリコン太陽電池においては一般的に半導体層自体のシート抵抗は高いために半導体全面にわたる透明な上部電極を必要とし、通常は可視光に対する透明性と電気伝導度性に優れた特性を持つ S n O₂ , I n₂ O₃ , I T O (I n₂ O₃ + S n O₂) 膜等の透明電極層を設ける。このため微少な欠陥に流れ込む電流はかなり大きなものとなる。更に、欠陥

の位置が透明導電体層上に設けたグリッド電極から離れている場合は、欠陥部分に流れ込む時の抵抗が大きいいため電流損失は比較的少ないが、逆に欠陥部分がグリッド電極の下にある場合は欠陥により損失する電流はより大きなものとなる。

【0 0 0 9】

一方、ピンホール状の欠陥による欠陥部分では、半導体層で発生した電荷が欠陥部分にリークするばかりでなく、水分が存在すると水分との相互作用によりイオン性の物質が生成するので、太陽電池の使用時間の経過と共に次第に欠陥部分の電気抵抗が低下し、光電変換効率等の特性が劣化する現象が見られる。

【0 0 1 0】

以上の様なシャントが生じている場合には、欠陥部やピンホールを直接に除去するか、もしくはシャント部周辺の上部電極を除去することにより電流損失を小さくすることが出来る。

【0 0 1 1】

欠陥部を直接除去する方法としては、太陽電池に降伏電圧以下の十分高い逆バイアスを用いて欠陥部を焼き切る方法がある（例えば、特許文献 1 を参照）。

【0 0 1 2】

また、シャント部周辺の上部電極を選択的に除去する方法としては、太陽電池を酸、塩、又はアルカリの電解液中に浸漬し、太陽電池と対向電極間にバイアスをかけることによりシャント部分周辺の上部電極をエッチングして除去する方法があり（例えば、特許文献 2 乃至 5 を参照）、電解液の種類、濃度、比導電率、バイアスの電圧範囲、バイアスを印加した際に電解液或いは太陽電池を流れる電流密度範囲等の条件、透明電極層の膜厚に応じたバイアスの印加時間、パルス電圧をステップ的（矩形）に印加することが既に検討されている。

【0 0 1 3】

【特許文献 1】

米国特許 4, 1 6 6, 9 1 8 号公報

【特許文献 2】

米国特許 4, 4 5 1, 9 7 0 号公報

【特許文献 3】

特登録 2 9 2 1 8 0 2 号公報

【特許文献 4】

特開平 1 1 - 2 3 3 8 0 2 号公報

【特許文献 5】

特開 2 0 0 0 - 4 9 3 7 0 号公報

【0 0 1 4】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、前記欠陥部を焼き切る方法では太陽電池に高い逆バイアスを印加するため、欠陥部を焼き切る際に欠陥部以外の正常部にダメージを与える可能性があり、その制御が困難であるという問題がある。

【0 0 1 5】

また、電解液中で所望のパルス電圧をステップ的（矩形）に印加する方法は、シャント部分周辺の上部電極を選択的に除去することには非常に優れているが、印加した電圧をエッチング反応が起きない電圧例えば 0 V まで急峻に降下させる際、太陽電池に大きな負電流（ $C \cdot dV/dt$ ：C は太陽電池と対向電極間の電気容量、 dV/dt は印加電圧の時間微分であり、以下「電圧勾配」という。）が流れ込み、太陽電池のシャント部以外の弱い部分に破壊を生じさせ、シャントパスを増大させるという問題がある。

【0 0 1 6】

本発明は、上述した問題に鑑み、基板上に裏面反射層、半導体層、及び透明電極層が順次積層された光起電力素子のシャント部を、光起電力素子を電解質溶液中に浸漬し、光起電力素子に対し順方向電圧を印加し、光起電力素子の欠陥部における透明電極層を還元する電解処理により除去する場合に、シャント部以外の部分を破壊することなく、ひいてはシャントパスを増大させることなく、確実に選択的にシャント部を除去することにより、良好な特性及び高い歩留りを有する光起電力素子、特に薄膜太陽電池の製造方法を提供することを目的とする。

【0 0 1 7】

【課題を解決するための手段】

そこで、本発明は、少なくとも基板上に裏面反射層、半導体層、及び透明電極

層が順次積層された光起電力素子を電解質溶液中に浸漬し、該光起電力素子に対し順方向電圧を印加し、該光起電力素子の短絡部における前記透明電極層を還元する電解処理により、該光起電力素子の欠陥による短絡電流通路を選択的に除去する工程を有する光起電力素子の製造方法において、前記光起電力素子に印加した順方向電圧を 0 V 乃至は前記透明電極層の還元反応が起きない順方向電圧まで降下させる際の電圧勾配が $-15 \sim -0.1 \text{ V/s}$ であることを特徴とする光起電力素子の製造方法を提供する。

【0018】

本発明においては、前記順方向電圧が、前記光起電力素子の開放電圧以上であることが好ましい。

【0019】

また、前記印加電圧が前記光起電力素子の開放電圧以上の順方向電圧と 0 V 乃至は前記透明電極層の還元反応が起きない順方向電圧を行き来する台形波、或いはノコギリ波であることが好ましい。

【0020】

また、前記印加電圧を複数回印加することが好ましい。

【0021】

また、電解処理後、光起電力素子を水洗、乾燥することが好ましい。

【0022】

また、前記電解質溶液の電気伝導度が、 $20 \sim 100 \text{ mS/cm}$ であり、液温が、 $20^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ の温度範囲であることが好ましい。

【0023】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施形態を詳細に説明する。

【0024】

図 1 は、本発明を実施するための電解処理装置の一例を示す図である。図 1 において 101 はステンレス等からなる導電性の基板、102 は裏面反射層、103 は半導体層、104 は透明電極層、105 は短絡電流通路、106 は対向電極、107 は電解処理槽、108 は電解質溶液、109 は電圧印加のための電源を

表す。

【0025】

本発明では、基板101上に裏面反射層102、半導体層103、透明電極層104が順次積層された光起電力素子を電解質溶液108中に入れ、基板101側を負極、対向電極106側を正極として、電圧印加のための電源109より、印加電圧を図2に示すような光起電力素子の開放電圧以上の順方向電圧と0V乃至は透明電極層104の還元反応が起きない順方向電圧を行き来する台形波或いはノコギリ波で順方向電圧を降下させる際の電圧勾配を $-1.5 \sim -0.1 \text{ V/s}$ に制御しながらパルスの複数回印加して電解処理することにより、電解処理中に光起電力素子に大きな負電流が流れ込むことを抑制し、電解処理によって光起電力素子のシャント部以外の弱い部分の破壊や、シャントパスを増大させることなく、図3に示すように、半導体層103に潜在的に欠陥部分（シャント部分）が内在し、基板101と透明電極層104で短絡電流通路105を形成している場合、基板101と導通している透明電極層104を選択的に除去する。なお、順方向印加電圧をVから0に直線的に変化させるときの電圧勾配は $\Delta V / \Delta t$ （ $\Delta V = 0 - \text{印加電圧}$ 、 Δt は電圧降下時間）となる。その後、光起電力素子を取り出し十分に水洗を行なった後、温風オーブン等で好ましくは $100 \sim 180^\circ\text{C}$ の温度で乾燥を行い短絡電流通路105に残留した水分を完全に除去でき、短絡電流通路105のみが除去された光起電力素子が得られる。

【0026】

本発明に係る電解処理としては、特に限定はされないが、光起電力素子を電解質溶液中に浸漬し、光起電力素子に対し開放電圧以上の順方向電圧を印加し、光起電力素子に印加した順方向電圧を0V乃至は透明電極層の還元反応が起きない順方向電圧まで降下させる際の電圧勾配を $-1.5 \sim -0.1 \text{ V/s}$ に制御しながら印加電圧を降下させる。この印加電圧を繰り返し印加し、基板101と短絡している部分の透明電極層104を選択的にエッチング溶解させ除去するものが挙げられる。

【0027】

印加した順方向電圧を降下させる時間としては長くすればする程電圧勾配は小

さくなり、順方向電圧を降下させる際に光起電力素子に流れ込む負電流を小さく出来る。図4に電圧勾配に対する光起電力素子（ここでは積層ダブル型太陽電池）の暗状態でのシャント抵抗（ R_{shdark} ）を示す。ここでは、印加する順方向電圧は3.25Vに固定し、印加した順方向電圧を降下させる時間を変化させて電圧勾配を変化させた。また、各電圧勾配に対して10サンプルずつ電解処理を行い、 R_{shdark} の平均値を求めた。図4より、 R_{shdark} は電圧勾配が -15 V/s 近傍でスレッシュホールドに変化しており、電圧勾配を -15 V/s 以上に制御することで高い R_{shdark} が得られることがわかる。

【0028】

しかしながら、不必要に電圧降下時間を長くすると電解処理に時間がかかることになり生産効率の観点から望ましくなく、さらに基板101と短絡している部分の透明電極層104の周辺部を過剰にエッチング溶解させてしまう恐れがあり、印加電圧に応じて適宜選択する必要性がある。具体的に電圧降下時間としては、15秒以下が好ましく、より好ましくは5秒以下、更には2.5秒以下が最も好ましい。

【0029】

また、光起電力素子に印加する順方向電圧は、光起電力素子の半導体層構成により適宜選択する必要性があり、積層型光起電力素子においては積層数が多くなるにつれて高くする必要性がある。具体的に印加電圧としては、1.5V以上が好ましく、より好ましくは2V以上、更には2.5V以上が最も好ましい。

【0030】

また、図4において -0.1 V/s 以上でシャント抵抗が低下することがみられ、電圧勾配としては $-15 \sim -0.1\text{ V/s}$ が好ましいことがわかる。また、より好ましくは $-15 \sim -0.5\text{ V/s}$ 、更には $-15 \sim -1.0\text{ V/s}$ が最も好ましい。

【0031】

電解質溶液108としては、特に限定はされないが、水溶液中で金属の析出が起きない塩、ルイス酸、ルイス塩基等の電解質溶液、具体的には $0.85 \leq \text{pH} \leq 3.0$ にpH調整された硫酸と水酸化カリウムの混合水溶液、溶質の溶媒に対

する割合が 10～30 wt. % に調整された硫酸アルミニウム水溶液等の水溶液が挙げられる。

【0032】

電解質溶液 108 の電気伝導度としては、基板と対向電極間に存在する液抵抗を下げる意味で 20～100 mS/cm が好ましく、25～70 mS/cm が最も好ましい。

【0033】

電解質溶液 108 の液温は 20～80℃ が好ましく、電解処理装置を複雑にしない意味では常温の 20～30℃ が最も好ましい。

【0034】

一方、アモルファスシリコン太陽電池や微結晶シリコン太陽電池等に用いられる透明電極層 104 としては、可視光に対する透明性と電気伝導度性に優れた特性を持つ SnO_2 、 In_2O_3 、ITO ($\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2$) 膜等が使用される。また、透明電極層のシート抵抗としては、可視光に対する透明性が同じであれば太陽電池としてのシリーズ抵抗を下げ、太陽電池の電流－電圧曲線において曲線因子を向上させる、更には集電効率を向上させてグリッド電極の本数を減らしグリッドの影によるシャドーロス を低減させる上で低抵抗な方がよい。

【0035】

また、これらの透明電極層 104 の成膜方法としてはスパッタリング法、真空抵抗加熱蒸着法、エレクトロンビーム蒸着法、スプレー法等を用いることが出来、所望に応じて適宜選択される。

【0036】

【実施例】

本発明の薄膜太陽電池の形成方法について以下に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

【0037】

(実施例 1)

本例では、図 5 に示すシングル型太陽電池を製造した。図 5 は本発明により製造されたシングル型太陽電池の断面図である。図 5 において、201 は基板、

202は裏面反射層、203は透明導電層、204はアモルファスシリコン（以下a-Si:Hと記載）からなるn型の半導体層、205は微結晶シリコンからなる（以下 μ c-Si:Hと記載）i型の半導体層、206は μ c-Si:Hからなるp型の半導体層、207は透明電極層、208はエッチングパターンニングライン、209は集電電極である。

【0038】

以下では、形成の手順に従って説明する。

【0039】

(1)十分に脱脂、洗浄した50mm×50mm角のステンレス基板201上にバッチ式スパッタリング法により裏面反射層202、透明導電層203を成膜した。202は金属層であり材料としてはAg, Al, Pt, Au, Ni, Ti, Cr, Cu等の金属単体及び合金が用いられるがここでは反射率の高いAgを使用した。203は透明導電性酸化物層であり材料としてはZnO, SnO₂, In₂O₃, ITO等が用いられるがここではZnOを使用した。また、これらの表面は光の乱反射を起こさせるために凹凸（テクスチャー）構造とした。なお、膜厚はそれぞれ800nm、2000nmとした。

【0040】

(2)透明導電層203上にバッチ式プラズマCVD装置を用いて、半導体層204～206を成膜した。半導体層の成膜法としてはRFプラズマCVD法（RFPCVD法）、VHFプラズマCVD法（VHFPCVD法）、マイクロ波プラズマCVD法（MWPCVD法）、ECR法、熱CVD法等を所望に応じて用いる。204はa-Si:Hからなるn型層、205は μ c-Si:Hからなるi型層、206は μ c-Si:Hからなるp型層である。なお、204のn型層、206のp型層はRFPCVD法で成膜し、205のi型層はVHFPCVD法で成膜した。また、205のi型層の膜厚は2500nmとした。

【0041】

(3)半導体層206上にバッチ式真空抵抗加熱蒸着法を用いて、透明電極層であるITO膜207を成膜した。なお、膜厚は70nmとし、この時のITOのシート抵抗は150 Ω /□であった。以上でシングルセルの作成を終えた。

【0 0 4 2】

(4) 前記セルの透明電極層 2 0 7 上に、塩化第二鉄 ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を加熱溶融したエッチング性溶液に粒子径 $5\ \mu\text{m}$ のアクリル樹脂の微粒子体及びグリセリンを混練して作製したエッチングペーストをスクリーン印刷機で線幅 1mm のラインで、 $48\text{mm} \times 48\text{mm}$ 角のパターンで印刷した。なお、線厚は $30\ \mu\text{m}$ とした。その後、IR オープンで温度 170°C で 5 分間加熱処理した後、セルを IR オープンから取り出し冷却後、純水でペーストを剥離し、温風オープンで 150°C の温度で 30 分間乾燥を行い、 $48\text{mm} \times 48\text{mm}$ 角のエッチングパターン 2 0 8 を形成した。

【0 0 4 3】

(5) 透明電極層 2 0 7 上にエッチングパターン 2 0 8 を形成したセルを、pH が 1.7 に調整された常温 (25°C) の硫酸と水酸化カリウムの混合水溶液 (硫酸 1.0%、水酸化カリウム 0.7%、純水 98.3%) の電解質溶液槽に入れ、セルの基板側 2 0 1 を負極、対向電極側を正極とし、電極間距離 40mm の下、図 6 (a) に示す印加電圧波形 (順方向電圧と 0V を行き来する台形波) で電解処理を行った。なお、この時の順方向電圧 V_1 は 2.75V 、順方向電圧の立ち上がり時間 t_1 は 0.1s 、順方向電圧保持時間 t_2 は 0.35s 、順方向電圧降下時間 t_3 は 1.2s とし、順方向電圧を 0V まで降下させる際の電圧勾配 $\Delta V / \Delta t$ ($= (0 - V_1) / t_3$) を -2.29V/s とし、パルス的に 3 回印加して電解処理を行った。また、硫酸と水酸化カリウムの混合水溶液の電気電導度は 25.0mS/cm (25°C) であり、対向電極面積は基板面積 ($50\text{mm} \times 50\text{mm}$) と同様とした。また、電解処理時の順方向電圧を 0V まで降下させる際にセルに流れた負電流は最大で -1.32mA であり、電流密度に直すと -0.053mA/cm^2 であった。

【0 0 4 4】

その後、前記セルを電解質溶液槽内から取り出し、純水でセル表面の電解質溶液を十分に洗い流した後、温風オープンで 150°C の温度で 30 分乾燥を行った。

【0 0 4 5】

以下では、上記（１）～（５）の工程により、透明電極層 2 0 7 上にエッチングパターンを形成したセルのエッチングパターンライン 2 0 8 エリア内に対して、照度 2 0 0 1 u x の蛍光灯の光を照射した時の低照度開放電圧（低照度 V_{oc} ）の測定及び外観目視検査を行った。さらに、低照度 V_{oc} 測定後、集電用のグリッド電極 2 0 9 として銅ワイヤーをカーボンペーストで被覆した電極を熱圧着装置で接着し、銅箔を用いたプラス電極 2 1 0 とグリッド電極 2 0 9 を接続し、マイナス電極 2 1 1 を基板 2 0 1 の裏面に半田付けにより接続してシングル型太陽電池を形成した後、まず暗状態で電圧電流特性を測定し、原点付近の傾きよりシャント抵抗（ $R_{sh\ dark}$ ）を求めた後、AM 1. 5 の太陽光スペクトルで $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ の光量の疑似太陽光源を用いて太陽電池特性を測定し、光電変換効率を求めた。

【0 0 4 6】

その結果、低照度 V_{oc} においては電解処理前 0 V であったものが 0. 2 5 V に回復し、外観目視検査においては欠陥部分の電解処理マークは見られるが、透明電極層 2 0 7 の全体的な膜厚の減少は殆ど見られず、外観は良好であった。また、 $R_{sh\ dark}$ は $3. 0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ と十分に高く、光電変換効率においては 9. 2 % が得られ、その時の開放電圧は 0. 5 2 V であり、本発明の電解処理を行ったシングル型太陽電池は良好な特性であった。

【0 0 4 7】

（実施例 2）

本例では、電解処理条件が実施例 1 と異なる以外は実施例 1 と同様にして太陽電池を製造した。

【0 0 4 8】

実施例 1 のシングルセルを、p H が 1. 7 に調整された常温（2 5 ℃）の硫酸と水酸化カリウムの混合水溶液（硫酸 1. 0 %、水酸化カリウム 0. 7 %、純水 9 8. 3 %）の電解質溶液槽に入れ、セルの基板側 2 0 1 を負極、対向電極側を正極とし、電極間距離 4 0 mm の下、図 6（b）に示す印加電圧波形（順方向電圧と透明電極層 2 0 7 の還元反応が起きない順方向電圧として 0. 5 V を行き来する台形波）で電解処理を行った。なお、この時の順方向電圧 V_2 は 2. 7 5 V

、順方向電圧の立ち上り時間 t_4 は 0.1 s、順方向電圧保持時間 t_5 は 0.3 s、順方向電圧降下時間 t_6 は 1.2 s とし、順方向電圧を 0.5 V まで降下させる際の電圧勾配 $\Delta V / \Delta t$ ($= (0.5 - V_2) / t_6$) を -1.88 V/s として、パルスの 3 回印加して電解処理を行った。但し、3 回目の電圧印加に関してのみ 0 V まで電圧を降下させて電解処理を終了させた。また、電解処理時の順方向電圧を 0.5 V まで降下させる際にセルに流れた負電流は最大で -1.19 mA であり、電流密度に直すと -0.048 mA/cm^2 であった。

【0049】

その後、前記セルを電解質溶液槽内から取り出し、純水でセル表面の電解質溶液を十分に洗い流した後、温風オーブンで 150°C の温度で 30 分乾燥を行った。

【0050】

その後、実施例 1 と同様の低照度 V_{oc} の測定及び外観目視検査を行った後、暗状態でのシャント抵抗 (R_{shdark}) 及び光電変換効率を求めた。

【0051】

その結果、低照度 V_{oc} においては電解処理前 0 V であったものが 0.25 V に回復し、外観目視検査においては欠陥部分の電解処理マークは見られるが、透明電極層 207 の全体的な膜厚の減少は殆ど見られず、外観は良好であった。また、 R_{shdark} は $2.8 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ と十分に高く、光電変換効率においては 9.2% が得られ、その時の開放電圧は 0.52 V であり、本発明の電解処理を行ったシングル型太陽電池は良好な特性であった。

【0052】

(実施例 3)

本例では、電解処理条件が実施例 1 及び実施例 2 と異なる以外は実施例 1 と同様にして太陽電池を製造した。

【0053】

実施例 1 のシングルセルを、pH が 1.6 に調整された常温 (25°C) の硫酸アルミニウム 30 wt. % 水溶液の電解質溶液槽に入れ、セルの基板側 201 を負極、対向電極側を正極とし、電極間距離 40 mm の下、図 6 (c) に示す印加

電圧波形（順方向電圧と 0 V を行き来するノコギリ波）で電解処理を行った。なお、この時の順方向電圧 V_3 は 2.50 V、順方向電圧の立ち上がり時間 t_7 は 0.1 s、順方向電圧降下時間 t_8 は 1.5 s とし、順方向電圧を 0 V まで降下させる際の電圧勾配 $\Delta V / \Delta t$ ($= (0 - V_3) / t_8$) を -1.67 V/s とし、パルス的に 5 回印加して電解処理を行った。また、硫酸アルミニウム 30 wt. % 水溶液の電気電導度は 33.0 mS/cm (25°C) であった。また、電解処理時の順方向電圧を 0 V まで降下させる際にセルに流れた負電流は最大で -0.96 mA であり、電流密度に直すと -0.038 mA/cm^2 であった。

【0054】

その後、前記セルを電解質溶液槽内から取り出し、純水でセル表面の電解質溶液を十分に洗い流した後、温風オーブンで 150°C の温度で 30 分乾燥を行った。

【0055】

その後、実施例 1 と同様の低照度 V_{oc} の測定及び外観目視検査を行った後、暗状態でのシャント抵抗 (R_{shdark}) 及び光電変換効率を求めた。

【0056】

その結果、低照度 V_{oc} においては電解処理前 0 V であったものが 0.24 V に回復し、外観目視検査においては欠陥部分の電解処理マークは見られるが、透明電極層 207 の全体的な膜厚の減少は殆ど見られず、外観は良好であった。また、 R_{shdark} は $2.5 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ と十分に高く、光電変換効率においては 9.2 % が得られ、その時の開放電圧は 0.52 V であり、本発明の電解処理を行ったシングル型太陽電池は良好な特性であった。

【0057】

(実施例 4)

本例では、電解処理条件が実施例 1 ～実施例 3 と異なる以外は実施例 1 と同様にして太陽電池を製造した。

【0058】

実施例 1 のシングルセルを、pH が 1.6 に調整された常温 (25°C) の硫酸アルミニウム 30 wt. % 水溶液の電解質溶液槽に入れ、セルの基板側 201 を

負極、対向電極側を正極とし、電極間距離 4 0 mm の下、図 6 (d) に示す印加電圧波形（順方向電圧と透明電極層 2 0 7 の還元反応が起きない順方向電圧として 0. 5 V を行き来するノコギリ波）で電解処理を行った。なお、この時の順方向電圧 V_4 は 2. 5 0 V、順方向電圧の立ち上がり時間 t_9 は 0. 1 s、順方向電圧降下時間 t_{10} は 1. 5 s とし、順方向電圧を 0. 5 V まで降下させる際の電圧勾配 $\Delta V / \Delta t$ ($= (0. 5 - V_4) / t_{10}$) を $-1. 33 \text{ V/s}$ として、パルスの 5 回印加して電解処理を行った。但し、5 回目の電圧印加に於いてのみ 0 V まで電圧を降下させて電解処理を終了させた。また、電解処理時の順方向電圧を 0. 5 V まで降下させる際にセルに流れた負電流は最大で $-0. 84 \text{ mA}$ であり、電流密度に直すと $-0. 034 \text{ mA/cm}^2$ であった。

【0059】

その後、前記セルを電解質溶液槽内から取り出し、純水でセル表面の電解質溶液を十分に洗い流した後、温風オーブンで 150°C の温度で 30 分乾燥を行った。

【0060】

その後、実施例 1 と同様の低照度 V_{oc} の測定及び外観目視検査を行った後、暗状態でのシャント抵抗 (R_{shdark}) 及び光電変換効率を求めた。

【0061】

その結果、低照度 V_{oc} においては電解処理前 0 V であったものが 0. 24 V に回復し、外観目視検査においては欠陥部分の電解処理マークは見られるが、透明電極層 2 0 7 の全体的な膜厚の減少は殆ど見られず、外観は良好であった。また、 R_{shdark} は $2. 3 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ と十分に高く、光電変換効率においては 9. 2 % が得られ、その時の開放電圧は 0. 52 V であり、本発明の電解処理を行ったシングル型太陽電池は良好な特性であった。

【0062】

(比較例 1)

本例では、電解処理条件が実施例 1 と異なる以外は実施例 1 と同様にして太陽電池を製造した。

【0063】

実施例 1 のシングルセルを、p H が 1 . 7 に調整された常温 (2 5 ℃) の硫酸と水酸化カリウムの混合水溶液 (硫酸 1 . 0 % 、水酸化カリウム 0 . 7 % 、純水 9 8 . 3 %) の電解質溶液槽に入れ、セルの基板側 2 0 1 を負極、対向電極側を正極とし、電極間距離 4 0 mm の下、図 6 (e) に示す印加電圧波形 (順方向電圧と 0 V を行き来する矩形波) で電解処理を行った。なお、この時の順方向電圧 V_5 は 2 . 7 5 V 、順方向電圧の立ち上げ及び立ち下げはステップで行い、順方向電圧の立ち上り時間 t_{11} は 0 . 0 1 s 、順方向電圧保持時間 t_{12} は 0 . 3 5 s 、順方向電圧降下時間 t_{13} は 0 . 0 1 s とし、順方向電圧を 0 V まで降下させる際の電圧勾配 $\Delta V / \Delta t$ ($= (0 - V_5) / t_{13}$) を $- 2 7 5 \text{ V} / \text{s}$ として、パルスの 4 回印加して電解処理を行った。また、電解処理時の順方向電圧を 0 V まで降下させる際にセルに流れた負電流は最大で $- 1 3 . 2 2 \text{ mA}$ であり、電流密度に直すと $- 0 . 5 3 \text{ mA} / \text{cm}^2$ であり、実施例 1 と比較して 1 0 倍の負電流が流れていた。

【 0 0 6 4 】

その後、前記セルを電解質溶液槽内から取り出し、純水でセル表面の電解質溶液を十分に洗い流した後、温風オーブンで 1 5 0 ℃ の温度で 3 0 分乾燥を行った。

【 0 0 6 5 】

その後、実施例 1 と同様の低照度 V_{oc} の測定及び外観目視検査を行った後、暗状態でのシャント抵抗 (R_{shdark}) 及び光電変換効率を求め、その結果を実施例 1 ～ 4 の結果と共に表 1 に併記した。

【 0 0 6 6 】

結果は、低照度 V_{oc} においては電解処理前 0 V であったものが 0 . 1 0 V に回復はしたものの十分ではなかった。また、外観目視検査においては欠陥部分の電解処理マークが見られたが、透明電極層 2 0 7 の全体的な膜厚の減少は殆ど見られず、外観は良好であった。また、 R_{shdark} は $3 . 5 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ と実施例 1 ～ 3 と比較して低く、光電変換効率においても 8 . 5 % と低く、その時の開放電圧は 0 . 4 8 V であり、シャントの影響を受けていた。

【 0 0 6 7 】

【表 1】

	外観	低照度 V_{oc} (V)	$R_{sh\ dark}$ ($\Omega \cdot cm^2$)	光電変換効率(%)	開放電圧 (V)
実施例 1	良好	0. 2 5	$3. 0 \times 10^5$	9. 2	0. 5 2
実施例 2	良好	0. 2 5	$2. 8 \times 10^5$	9. 2	0. 5 2
実施例 3	良好	0. 2 4	$2. 5 \times 10^5$	9. 2	0. 5 2
実施例 4	良好	0. 2 4	$2. 3 \times 10^5$	9. 2	0. 5 2
比較例 1	良好	0. 1 0	$3. 5 \times 10^4$	8. 5	0. 4 8

【0 0 6 8】

表 1 からわかるように本発明の電解処理法を用いて製造したシングル型太陽電池は、内在する短絡電流通路が十分に除去されたシャント抵抗の高い、更には良好な特性を有する太陽電池であることがわかる。

【0 0 6 9】

(実施例 5)

本例では、太陽電池の半導体層の構成を積層ダブル型とした点及び電解処理条件が実施例 1 と異なる以外は実施例 1 と同様にして太陽電池を製造した。

【0 0 7 0】

図 7 は、本例で製造したダブル型太陽電池の構成を示した模式的断面図である。図 7 では、ステンレスの基板 3 0 1 上に裏面反射層 3 0 2 として Ag を、透明導電層 3 0 3 として ZnO を堆積した後、半導体層として a-Si:H からなる n 型層 3 0 4、 μc -Si:H からなる i 型層 3 0 5、 μc -Si:H からなる p 型層 3 0 6 (以上ボトム層)、a-Si:H からなる n 型層 3 0 7、a-Si:H からなる i 型層 3 0 8、 μc -Si:H からなる p 型層 3 0 9 (以上トップ層) が順次積層されている。すなわち、半導体層 3 0 4 ~ 3 0 9 は a-Si:H / μc -Si:H からなるダブルセルとした。なお、半導体層 3 0 5 の膜厚は 2 7 0 0 nm、半導体層 3 0 8 の膜厚は 3 5 0 nm とした。

【0 0 7 1】

その後、半導体層 309 上にシート抵抗 $150\ \Omega/\square$ を有する透明電極層 310 である ITO 膜を成膜した。その後、実施例 1 と同様のエッチング処理によるエッチングパターン 311 の形成を行った。

【0072】

次に、透明電極層 310 上にエッチングパターン 311 を形成したダブルセルを、pH が 1.7 に調整された常温 (25℃) の硫酸と水酸化カリウムの混合水溶液 (硫酸 1.0%、水酸化カリウム 0.7%、純水 98.3%) の電解質溶液槽に入れ、セルの基板側 301 を負極、対向電極側を正極とし、電極間距離 40 mm の下、実施例 1 と同様の図 6 (a) に示す印加電圧波形 (順方向電圧と 0 V を行き来する台形波) で電解処理を行った。なお、この時の順方向電圧 V_1 は 3.25 V、順方向電圧の立ち上がり時間 t_1 は 0.1 s、順方向電圧保持時間 t_2 は 0.35 s、順方向電圧降下時間 t_3 は 1.2 s とし、順方向電圧を 0 V まで降下させる際の電圧勾配 $\Delta V/\Delta t$ ($= (0 - V_1)/t_3$) を $-2.71\ \text{V/s}$ として、パルス的に 3 回印加して電解処理を行った。また、電解処理時の順方向電圧を 0 V まで降下させる際にセルに流れた負電流は最大で $-1.56\ \text{mA}$ であり、電流密度に直すと $-0.063\ \text{mA/cm}^2$ であった。

【0073】

その後、前記セルを電解質溶液槽内から取り出し、純水でセル表面の電解質溶液を十分に洗い流した後、温風オーブンで 150℃ の温度で 30 分乾燥を行った。

【0074】

その後、実施例 1 と同様の低照度 V_{oc} の測定及び外観目視検査を行った後、暗状態でのシャント抵抗 ($R_{sh\ dark}$) 及び光電変換効率を求めた。

【0075】

その結果、低照度 V_{oc} においては電解処理前 0 V であったものが 0.85 V に回復し、外観目視検査においては欠陥部分の電解処理マークは見られるが、透明電極層 310 の全体的な膜厚の減少は殆ど見られず、外観は良好であった。また、 $R_{sh\ dark}$ は $3.0 \times 10^6\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ と十分に高く、光電変換効率においては 12.0% が得られ、その時の開放電圧は 1.40 V であり、本発明の

電解処理を行ったダブル型太陽電池は良好な特性であった。

【0 0 7 6】

(比較例 2)

本例では、電解処理条件が実施例 5 と異なる以外は実施例 5 と同様にして太陽電池を製造した。

【0 0 7 7】

実施例 5 のダブルセルを、p H が 1 . 7 に調整された常温 (2 5 ℃) の硫酸と水酸化カリウムの混合水溶液 (硫酸 1 . 0 %、水酸化カリウム 0 . 7 %、純水 9 8 . 3 %) の電解質溶液槽に入れ、セルの基板側 3 0 1 を負極、対向電極側を正極とし、電極間距離 4 0 mm の下、比較例 1 と同様の図 6 (e) に示す印加電圧波形 (順方向電圧と 0 V を行き来する矩形波) で電解処理を行った。なお、この時の順方向電圧 V_5 は 3 . 2 5 V、順方向電圧の立ち上げ及び立ち下げはステップで行い、順方向電圧の立ち上り時間 t_{11} は 0 . 0 1 s、順方向電圧保持時間 t_{12} は 0 . 3 5 s、順方向電圧降下時間 t_{13} は 0 . 0 1 s とし、順方向電圧を 0 V まで降下させる際の電圧勾配 $\Delta V / \Delta t$ (= (0 - V_5) / t_{13}) を - 3 2 5 V / s とし、パルス的に 4 回印加して電解処理を行った。また、電解処理時の順方向電圧を 0 V まで降下させる際にセルに流れた負電流は最大で - 1 5 . 6 3 mA であり、電流密度に直すと - 0 . 6 3 mA / cm^2 であり、実施例 5 と比較して 1 0 倍の負電流が流れていた。

【0 0 7 8】

その後、前記セルを電解質溶液槽内から取り出し、純水でセル表面の電解質溶液を十分に洗い流した後、温風オーブンで 1 5 0 ℃ の温度で 3 0 分乾燥を行った。

【0 0 7 9】

その後、実施例 5 と同様の低照度 V_{oc} の測定及び外観目視検査を行った後、暗状態でのシャント抵抗 ($R_{sh\ dark}$) 及び光電変換効率を求め、その結果を実施例 5 の結果と共に表 2 に併記した。

【0 0 8 0】

結果は、低照度 V_{oc} においては電解処理前 0 V であったものが 0 . 4 8 V に

回復はしたものの十分ではなかった。また、外観目視検査においては欠陥部分の電解処理マークが見られたが、透明電極層 207 の全体的な膜厚の減少は殆ど見られず、外観は良好であった。また、 $R_{sh\ dark}$ は $7.5 \times 10^4 \Omega \cdot cm^2$ と実施例 5 と比較して低く、光電変換効率においても 11.5% と低く、その時の開放電圧は 1.36 V であり、比較例 1 のシングル型太陽電池と同様にシャントの影響を受けていた。

【0081】

【表 2】

	外観	低照度 V_{oc} (V)	$R_{sh\ dark}$ ($\Omega \cdot cm^2$)	光電変換効率(%)	開放電圧 (V)
実施例 5	良好	0.85	3.0×10^6	12.0	1.40
比較例 2	良好	0.48	7.5×10^4	11.5	1.36

【0082】

表 2 からわかるように本発明の電解処理法を用いて製造したダブル型太陽電池は、内在する短絡電流通路が十分に除去されたシャント抵抗の高い、更には良好な特性を有する太陽電池であることがわかる。

【0083】

(実施例 6)

本例では、太陽電池の半導体層の構成を積層トリプル型とした点及び電解処理条件が実施例 1 と異なる以外は実施例 1 と同様にして太陽電池を製造した。

【0084】

図 8 は、本例で製造したトリプル型太陽電池の構成を示した模式的断面図である。図 8 では、ステンレスの基板 401 上に裏面反射層 402 として Ag を、透明導電層 403 として ZnO を堆積した後、半導体層として a-Si:H からなる n 型層 404、 $\mu c-Si:H$ からなる i 型層 405、 $\mu c-Si:H$ からなる p 型層 406 (以上ボトム層)、a-Si:H からなる n 型層 407、 $\mu c-Si:H$ からなる i 型層 408、 $\mu c-Si:H$ からなる p 型層 409 (以上ミ

ドル層)、 $a-Si:H$ からなる n 型層410、 $a-Si:H$ からなる i 型層411、 $\mu c-Si:H$ からなる p 型層412(以上トップ層)が順次積層されている。すなわち、半導体層404~412は $a-Si:H/\mu c-Si:H/\mu c-Si:H$ からなるトリプルセルとした。なお、半導体層405の膜厚は2700nm、半導体層408の膜厚は2200nm、半導体層411の膜厚は250nmとした。

【0085】

その後、半導体層412上にシート抵抗 $150\Omega/\square$ を有する透明電極層413であるITO膜を成膜した。その後、実施例1と同様のエッチング処理によるエッチングパターン414の形成を行った。

【0086】

次に、透明電極層413上にエッチングパターン414を形成したトリプルセルを、 pH が1.7に調整された常温(25℃)の硫酸と水酸化カリウムの混合水溶液(硫酸1.0%、水酸化カリウム0.7%、純水98.3%)の電解質溶液槽に入れ、セルの基板側401を負極、対向電極側を正極とし、電極間距離40mmの下、実施例1と同様の図6(a)に示す印加電圧波形(順方向電圧と0Vを行き来する台形波)で電解処理を行った。なお、この時の順方向電圧 V_1 は3.75V、順方向電圧の立ち上がり時間 t_1 は0.1s、順方向電圧保持時間 t_2 は0.35s、順方向電圧降下時間 t_3 は1.2sとし、順方向電圧を0Vまで降下させる際の電圧勾配 $\Delta V/\Delta t$ ($= (0-V_1)/t_3$)を $-3.13V/s$ として、パルス的に3回印加して電解処理を行った。また、電解処理時の順方向電圧を0Vまで降下させる際にセルに流れた負電流は最大で $-1.80mA$ であり、電流密度に直すと $-0.072mA/cm^2$ であった。

【0087】

その後、前記セルを電解質溶液槽内から取り出し、純水でセル表面の電解質溶液を十分に洗い流した後、温風オーブンで150℃の温度で30分乾燥を行った。

【0088】

その後、実施例1と同様の低照度 V_{oc} の測定及び外観目視検査を行った後、

暗状態でのシャント抵抗 (R_{shdark}) 及び光電変換効率を求めた。

【0089】

その結果、低照度 V_{oc} においては電解処理前 0 V であったものが 1.05 V に回復し、外観目視検査においては欠陥部分の電解処理マークは見られるが、透明電極層 413 の全体的な膜厚の減少は殆ど見られず、外観は良好であった。また、 R_{shdark} は $4.0 \times 10^6 \Omega \cdot cm^2$ と十分に高く、光電変換効率においては 12.6% が得られ、その時の開放電圧は 1.85 V であり、本発明の電解処理を行ったトリプル型太陽電池は良好な特性であった。

【0090】

(比較例 3)

本例では、電解処理条件が実施例 5 と異なる以外は実施例 6 と同様にして太陽電池を製造した。

【0091】

実施例 6 のトリプルセルを、pH が 1.7 に調整された常温 (25℃) の硫酸と水酸化カリウムの混合水溶液 (硫酸 1.0%、水酸化カリウム 0.7%、純水 98.3%) の電解質溶液槽に入れ、セルの基板側 401 を負極、対向電極側を正極とし、電極間距離 40 mm の下、比較例 1 と同様の図 6 (d) に示す印加電圧波形 (順方向電圧と 0 V を行き来する矩形波) で電解処理を行った。なお、この時の順方向電圧 V_4 は 3.75 V、順方向電圧の立ち上げ及び立ち下げはステップで行い、順方向電圧の立ち上り時間 t_{11} は 0.01 s、順方向電圧保持時間 t_{12} は 0.35 s、順方向電圧降下時間 t_{13} は 0.01 s とし、順方向電圧を 0 V まで降下させる際の電圧勾配 $\Delta V / \Delta t$ ($= (0 - V_5) / t_{13}$) を $-375 V/s$ として、パルス的に 4 回印加して電解処理を行った。また、電解処理時の順方向電圧を 0 V まで降下させる際にセルに流れた負電流は最大で $-18.03 mA$ であり、電流密度に直すと $-0.72 mA/cm^2$ であり、実施例 6 と比較して 10 倍の負電流が流れていた。

【0092】

その後、前記セルを電解質溶液槽内から取り出し、純水でセル表面の電解質溶液を十分に洗い流した後、温風オーブンで 150℃ の温度で 30 分乾燥を行った

【0093】

その後、実施例 6 と同様の低照度 V_{oc} の測定及び外観目視検査を行った後、暗状態でのシャント抵抗 (R_{shdark}) 及び光電変換効率を求め、その結果を実施例 6 の結果と共に表 3 に併記した。

【0094】

結果は、低照度 V_{oc} においては電解処理前 0 V であったものが 0.55 V に回復はしたものの十分ではなかった。また、外観目視検査においては欠陥部分の電解処理マークが見られたが、透明電極層 207 の全体的な膜厚の減少は殆ど見られず、外観は良好であった。また、 R_{shdark} は $8.0 \times 10^4 \Omega \cdot cm^2$ と実施例 5 と比較して低く、光電変換効率においても 11.9% と低く、その時の開放電圧は 1.80 V であり、比較例 1 のシングル型太陽電池及び比較例 2 のダブル型太陽電池と同様にシャントの影響を受けていた。

【0095】

【表 3】

	外観	低照度 V_{oc} (V)	R_{shdark} ($\Omega \cdot cm^2$)	光電変換効率 (%)	開放電圧 (V)
実施例 6	良好	1.05	4.0×10^6	12.6	1.85
比較例 3	良好	0.55	8.0×10^4	11.9	1.80

【0096】

表 3 からわかるように本発明の電解処理法を用いて製造したトリプル型太陽電池は、内在する短絡電流通路が十分に除去されたシャント抵抗の高い、更には良好な特性を有する太陽電池であることがわかる。

【0097】

(実施例 7)

本例では、大面積のステンレス帯状基板 (幅 356.0 mm、長さ 100 m) 上に、ロール・ツー・ロール型プラズマ CVD 法を用いて図 7 に示すダブル型太

陽電池を製造した。

【0098】

以下では、形成の手順に従って説明する。

【0099】

(1) オーカイト及び純水で十分に脱脂、洗浄したステンレス帯状基板（幅 356.0mm、長さ100m）301を不図示のロール・ツー・ロール型DCマグネトロンスパッタ装置に入れAgを800nm堆積し、その後ZnOを200nm堆積して裏面反射層302、透明導電層303を形成した。

【0100】

(2) 基板を取り出し、不図示の複数の半導体層をそれぞれ堆積する放電炉を備えた堆積室がガスゲートにより接続されたロール・ツー・ロール型プラズマCVD装置に入れ、透明導電層303上にa-Si:Hからなるn型層304、 μ c-Si:Hからなるi型層305、 μ c-Si:Hからなるp型層306（以上ボトム層）、a-Si:Hからなるn型層307、a-Si:Hからなるi型層308、 μ c-Si:Hからなるp型層309（以上トップ層）を順次積層し、a-Si:H/ μ c-Si:Hからなるダブルセルを形成した。なお、半導体層305の膜厚は1500nm、半導体層308の膜厚は300nmとした。

【0101】

(3) 基板を取り出し、不図示のロール・ツー・ロール型DCマグネトロンスパッタ装置に入れ半導体層309上にシート抵抗 $180\Omega/\square$ を有するITO膜を65nm堆積し透明電極層310を形成した。以上で、a-Si:H/ μ c-Si:Hからなるダブル型太陽電池セルの作成を終えた。

【0102】

(4) ステンレス帯状基板上に作成したa-Si:H/ μ c-Si:Hからなるダブル型太陽電池セルを356.0mm×240.0mm（幅355.6mmはそのままで基板搬送方向に240.0mm）のサイズに連続して400枚切断し、基板裏面に番号を1～400まで印刷した。以下、前記サイズの太陽電池セルをスラブと呼ぶことにする。

【0103】

(5) 前記スラブを pH が 1.2 に調整された常温 (25℃) の硫酸と水酸化カリウムの混合水溶液 (硫酸 1.0%、水酸化カリウム 0.7%、純水 98.3%) の電解質溶液槽に入れ、セル基板側を負極、Pt 製で露出部が 0.5 mm 幅のラインで 355.0 mm × 239.0 mm 角にパターンニングされた対向電極側を正極とし、電極間距離 0.7 mm の下、電極間に 25 A の電流を 0.5 秒間通電して電解エッチングを行い、透明電極層 310 が除去されたエッチングパターン 311 を形成した。なお、硫酸と水酸化カリウムの混合水溶液の電気電導度は、25.0 mS/cm (25℃) とした。

【0104】

(6) 前記エッチングパターン 311 が形成されたスラブに電解エッチングに用いた液と同様の pH が 1.2 に調整された常温 (25℃) の硫酸と水酸化カリウムの混合水溶液 (硫酸 1.0%、水酸化カリウム 0.7%、純水 98.3%) の電解質溶液槽に入れ、セル基板側を負極、対向電極側を正極とし、電極間距離 40 mm の下、実施例 5 と同様の図 6 (a) に示す印加電圧波形 (順方向電圧と 0 V を行き来する台形波) で電解処理を行った。なお、この時の順方向電圧 V_1 は 3.25 V、順方向電圧の立ち上り時間 t_1 は 0.1 s、順方向電圧保持時間 t_2 は 0.35 s、順方向電圧降下時間 t_3 は 1.2 s とし、順方向電圧を 0 V まで降下させる際の電圧勾配 $\Delta V / \Delta t$ ($= (0 - V_1) / t_3$) を -2.71 V/s として、パルス的に 3 回印加して電解処理を行った。また、電解処理時の順方向電圧を 0 V まで降下させる際にセルに流れた負電流は最大で -50 mA であり、電流密度に直すと -0.063 mA/cm^2 であった。また、対向電極面積は基板面積 (356.0 mm × 240.0 mm) と同様とした。図 9 (a) に電解処理時の印加電圧波形とダブル型太陽電池セルに流れた電流波形の一例を示した。

【0105】

その後、前記セルを電解質溶液槽内から取り出し、純水でセル表面の電解質溶液を十分に洗い流した後、温風オーブンで 180℃ の温度で 10 分乾燥を行った。

【0106】

(7) 前記電解処理したスラブに集電用のグリッド電極 312 として銅ワイヤーをカーボンペーストで被覆した電極を熱圧着装置で接着し、銅箔を用いたプラス電極 313 とグリッド電極 312 を接続し、マイナス電極 314 を基板 301 の裏面にレーザー溶接により接続してダブル型太陽電池を製造した後、まず暗状態で電圧電流特性を測定し、原点付近の傾きよりシャント抵抗 (R_{shdark}) を求めた後、AM1.5 の太陽光スペクトルで $100\text{ mW}/\text{cm}^2$ の光量の疑似太陽光源を用いて太陽電池特性を測定し、光電変換効率を求めた。

【0107】

切断したスラブ 400 枚の内 200 枚 (スラブ No. 1~200) について (5) ~ (7) の処理及び測定を順に行った。

【0108】

図 10 (a) に各スラブについての R_{shdark} を図 10 (b) に各スラブについての光電変換効率をそれぞれ示した。その結果、 R_{shdark} は 200 枚のスラブの平均で $2.0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ と十分に高く、光電変換効率においては平均で 11.4% が得られ、本発明の電解処理を行った大面積のダブル型太陽電池は良好な特性であった。

【0109】

(比較例 4)

本例では、実施例 7 の残りのスラブ 200 枚 (スラブ No. 201~400) について電解処理条件のみを実施例 7 と変えて太陽電池を製造した。

【0110】

実施例 7 のダブルセルを、pH が 1.7 に調整された常温 (25℃) の硫酸と水酸化カリウムの混合水溶液 (硫酸 1.0%、水酸化カリウム 0.7%、純水 98.3%) の電解質溶液槽に入れ、セルの基板側 301 を負極、対向電極側を正極とし、電極間距離 40 mm の下、比較例 2 と同様の図 6 (e) に示す印加電圧波形 (順方向電圧と 0 V を行き来する矩形波) で電解処理を行った。なお、この時の順方向電圧 V_5 は 3.25 V、順方向電圧の立ち上げ及び立ち下げはステップで行い、順方向電圧の立ち上り時間 t_{11} は 0.01 s、順方向電圧保持時間 t_{12} は 0.35 s、順方向電圧降下時間 t_{13} は 0.01 s とし、順方向電圧

を 0 V まで降下させる際の電圧勾配 $\Delta V / \Delta t$ ($= (0 - V_5) / t_{13}$) を -325 V/s として、パルス的に 4 回印加して電解処理を行った。また、電解処理時の順方向電圧を 0 V まで降下させる際にセルに流れた負電流は最大で -500 mA であり、電流密度に直すと -0.63 mA/cm^2 であり、実施例 7 と比較して 10 倍の負電流が流れていた。図 9 (b) に電解処理時の印加電圧波形とダブル型太陽電池セルに流れた電流波形の一例を示した。

【0111】

その後、前記セルを電解質溶液槽内から取り出し、純水でセル表面の電解質溶液を十分に洗い流した後、温風オーブンで 150°C の温度で 30 分乾燥を行った。

【0112】

その後、実施例 7 と同様の暗状態でのシャント抵抗 (R_{shdark}) 及び光電変換効率を求め、その結果を図 10 (a) に各スラブについての R_{shdark} を図 10 (b) に各スラブについての光電変換効率をそれぞれ実施例 7 の結果と共に示した。また、表 4 に 200 枚のスラブの平均の R_{shdark} と光電変換効率を実施例 7 の結果と共に併記した。

【0113】

結果は、 R_{shdark} は $7.0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ と実施例 7 と比較して低く、光電変換効率においても 10.9% と低く、シャントの影響を受けていた。

【0114】

【表 4】

	平均 R_{shdark} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	平均光電変換効率 (%)
実施例 7	2.0×10^6	11.4
比較例 4	7.0×10^4	10.9

【0115】

表 4 からわかるように本発明の電解処理法を用いて製造した大面積のダブル型太陽電池は、内在する短絡電流通路が十分に除去されたシャント抵抗の高い、更には良好な特性を有する太陽電池であることがわかる。

【 0 1 1 6 】

【発明の効果】

本発明の光起電力素子の製造方法によれば、光起電力素子に内在するシャント部以外の部分を破壊することなく、ひいてはシャントパスを増大させることなく、確実に選択的にシャント部を除去することが出来、その結果、良好な特性及び高い歩留りを有する光起電力素子、特には太陽電池を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明を実施するための電解処理装置の一例を示す図である。

【図 2】

本発明の印加電圧波形の一例を示す図である。

【図 3】

本発明の電解処理工程の一例を示す概略図である。

【図 4】

電圧勾配 dV/dt に対する R_{shdark} を示す図である。

【図 5】

実施例 1 により製造されたシングル型太陽電池の模式的断面図及び上面図である。

【図 6】

実施例及び比較例に用いられた印加電圧波形を示す図である。

【図 7】

実施例 5 により製造されたダブル型太陽電池の模式的断面図及び上面図である。

【図 8】

実施例 6 により製造されたトリプル型太陽電池の模式的断面図及び上面図であ

る。

【図 9】

実施例 7 及び比較例 4 の電解処理時の印加電圧波形とダブル型太陽電池セルに流れた電流波形の一例を示す図である。

【図 10】

実施例 7 及び比較例 4 における各スラブについての R_{sh} と光電変換効率を示す図である。

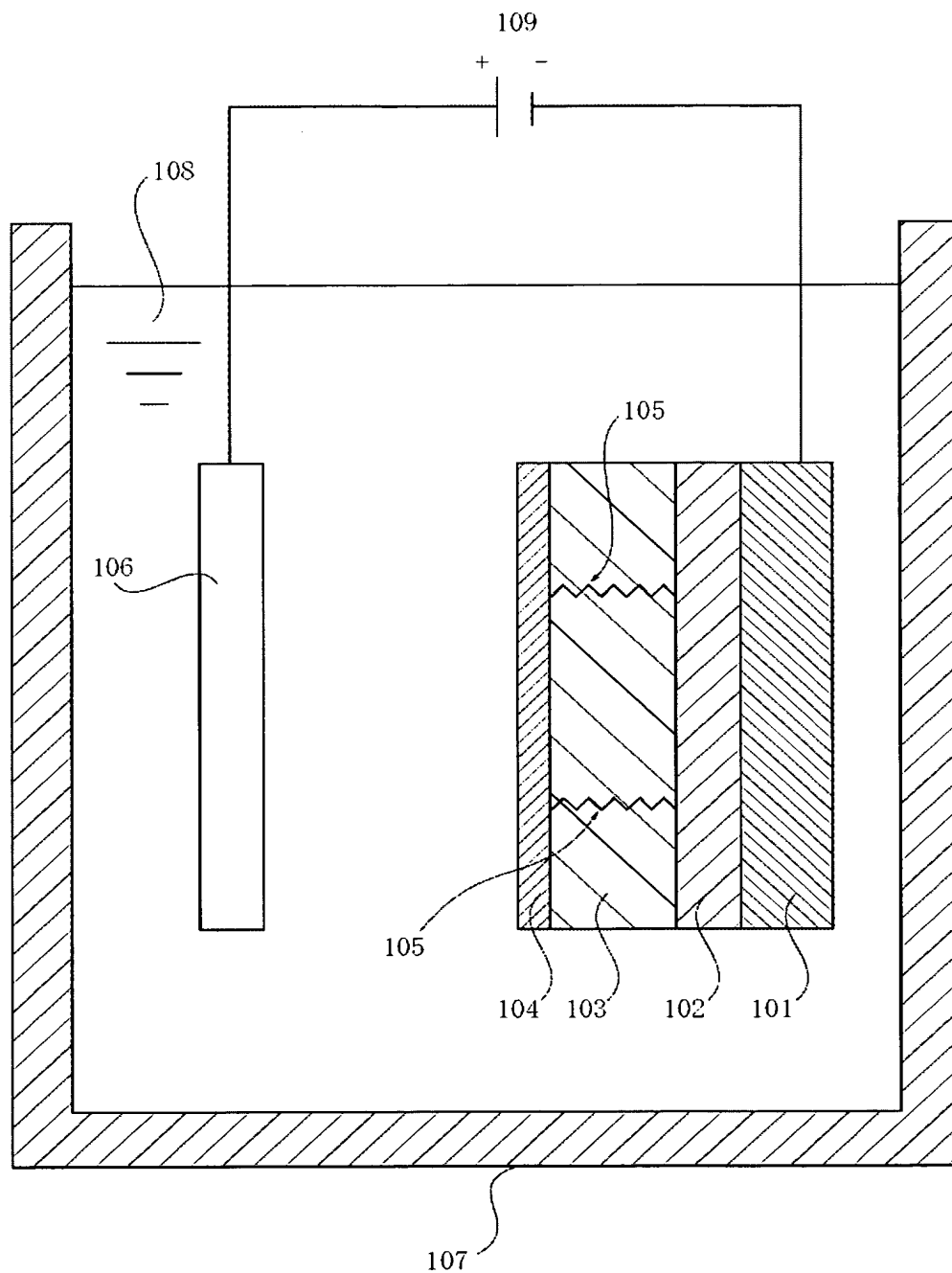
【符号の説明】

- 101 基板
- 102 裏面反射層
- 103 半導体層
- 104 透明電極層
- 105 短絡電流通路
- 106 対向電極
- 107 電解処理槽
- 108 電解質溶液
- 109 電圧印加のための電源
- 201 基板
- 202 裏面反射層
- 203 透明導電層
- 204～206 半導体層
- 207 透明電極層
- 208 エッチングパターンニングライン
- 209 集電電極
- 210 プラス電極
- 211 マイナス電極
- 301 基板
- 302 裏面反射層
- 303 透明導電層

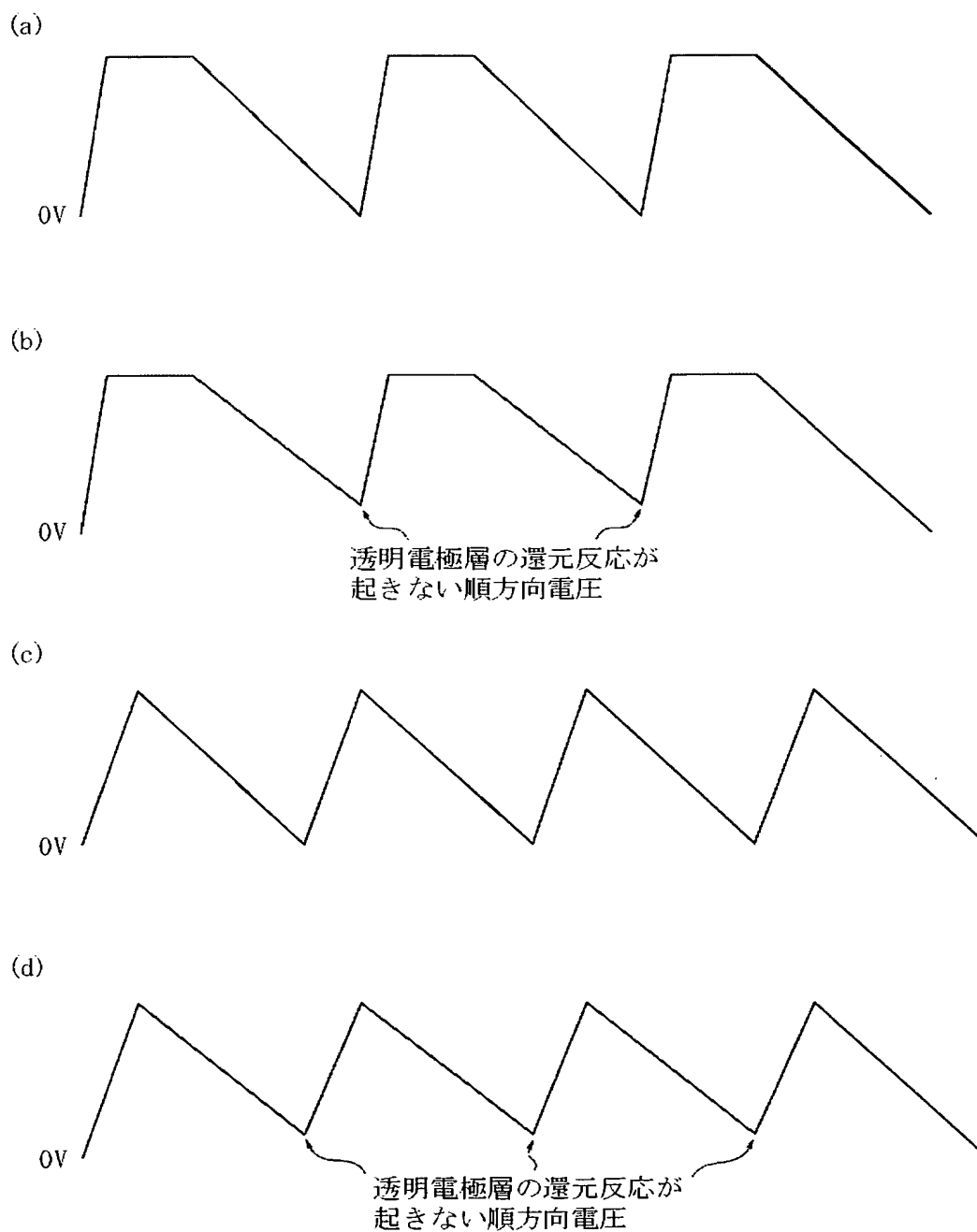
- 3 0 4 ~ 3 0 9 半導体層
- 3 1 0 透明電極層
- 3 1 1 エッチングパターンニングライン
- 3 1 2 集電電極
- 3 1 3 プラス電極
- 3 1 4 マイナス電極
- 4 0 1 基板
- 4 0 2 裏面反射層
- 4 0 3 透明導電層
- 4 0 4 ~ 4 1 2 半導体層
- 4 1 3 透明電極層
- 4 1 4 エッチングパターンニングライン
- 4 1 5 集電電極
- 4 1 6 プラス電極
- 4 1 7 マイナス電極

【書類名】 図面

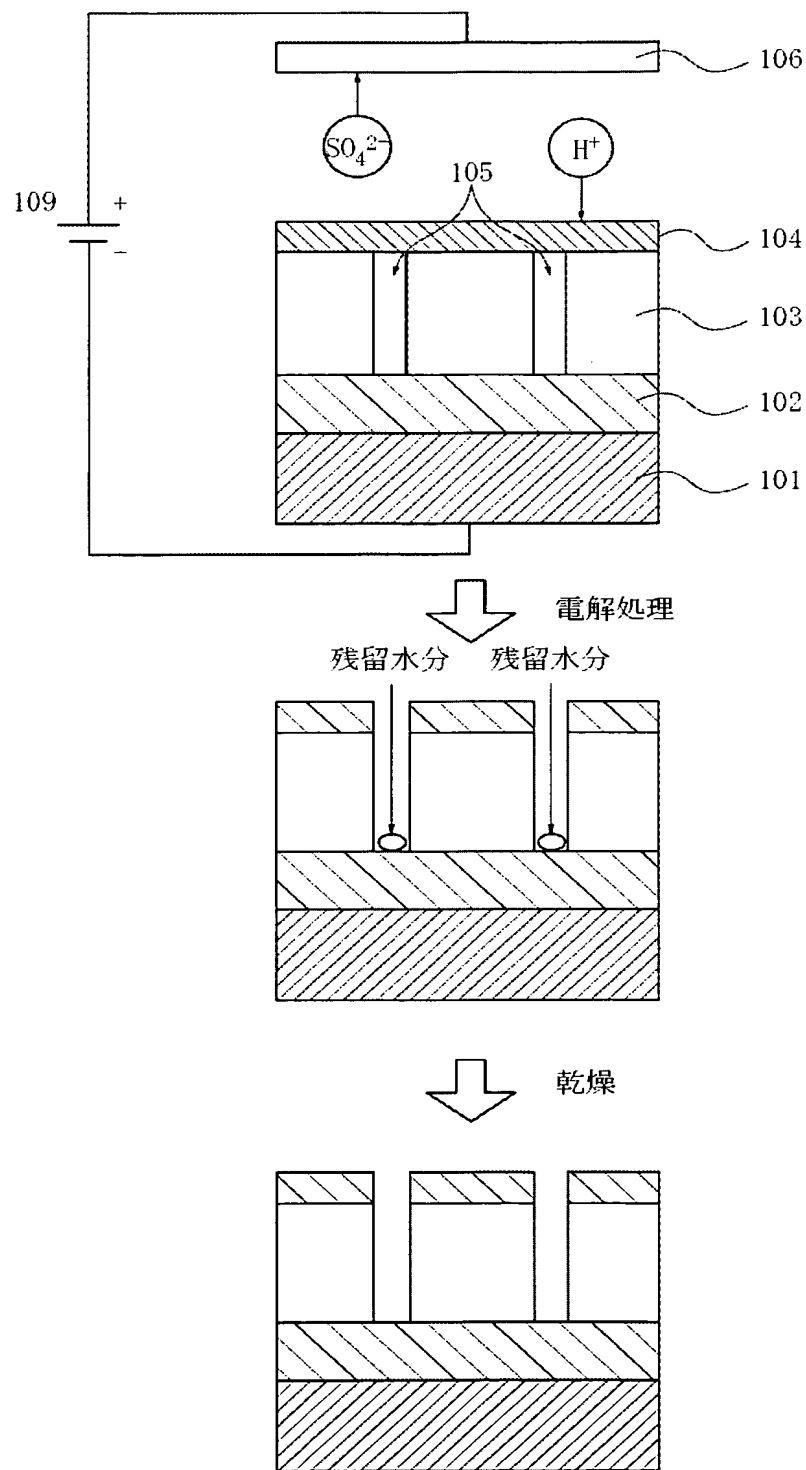
【図 1】



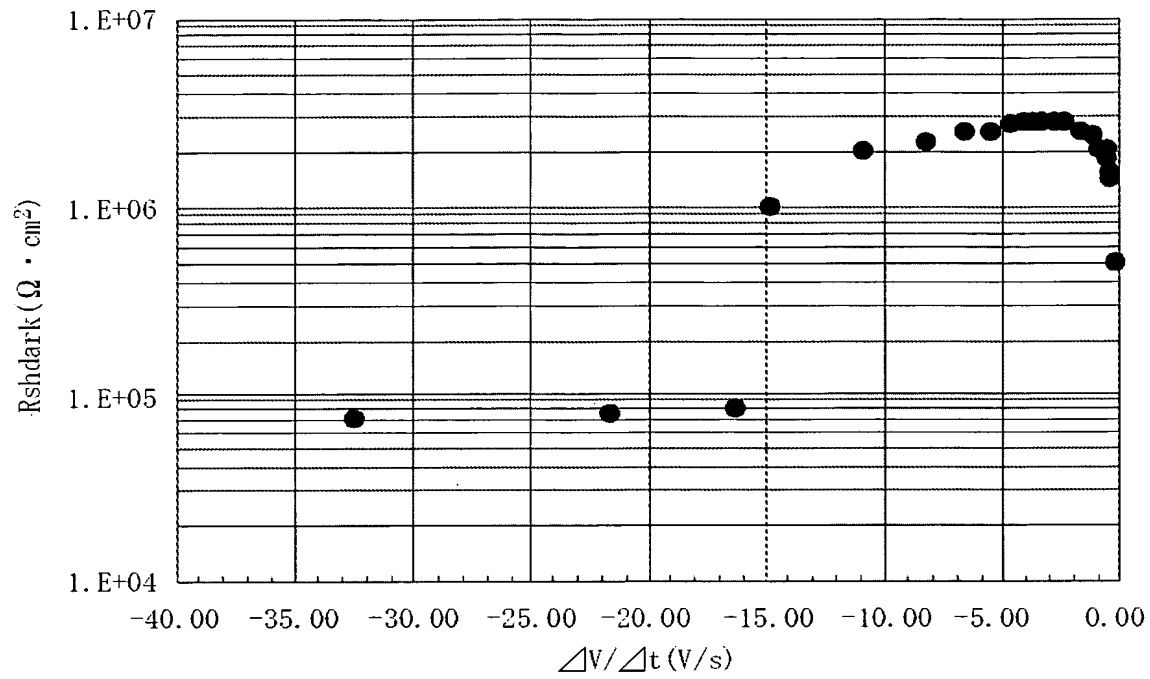
【図 2】



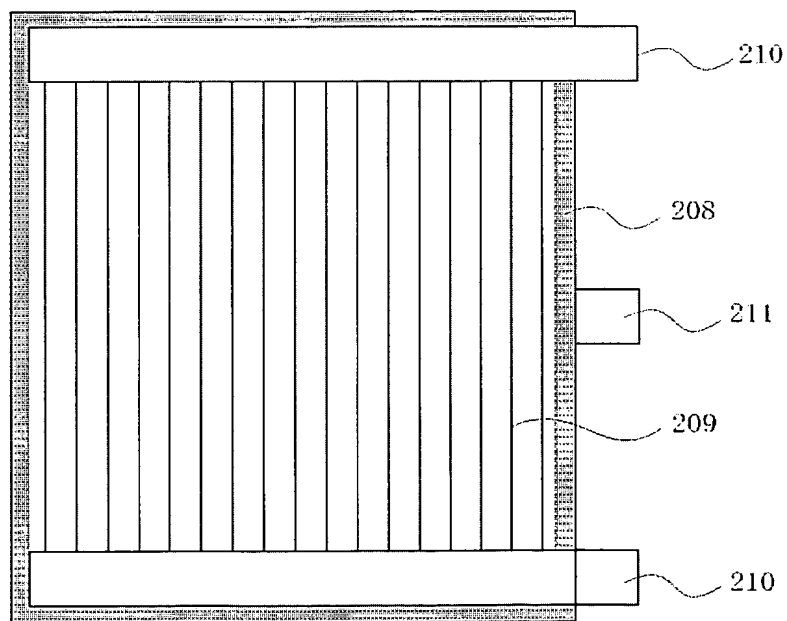
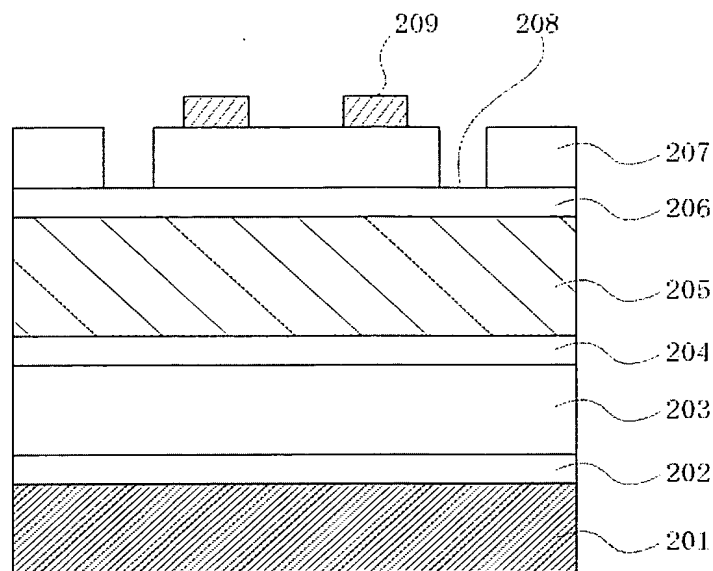
【図 3】



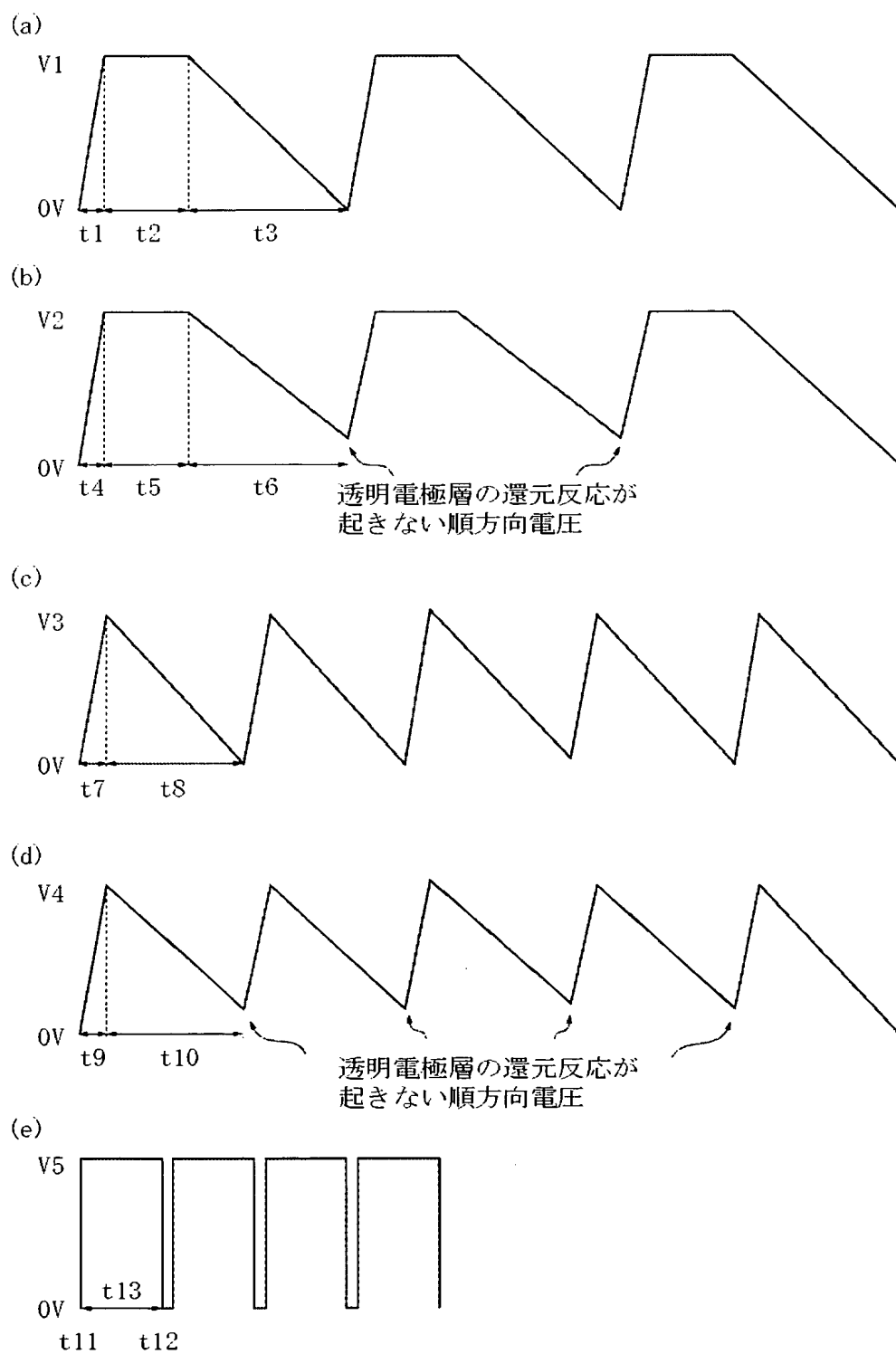
【図 4】



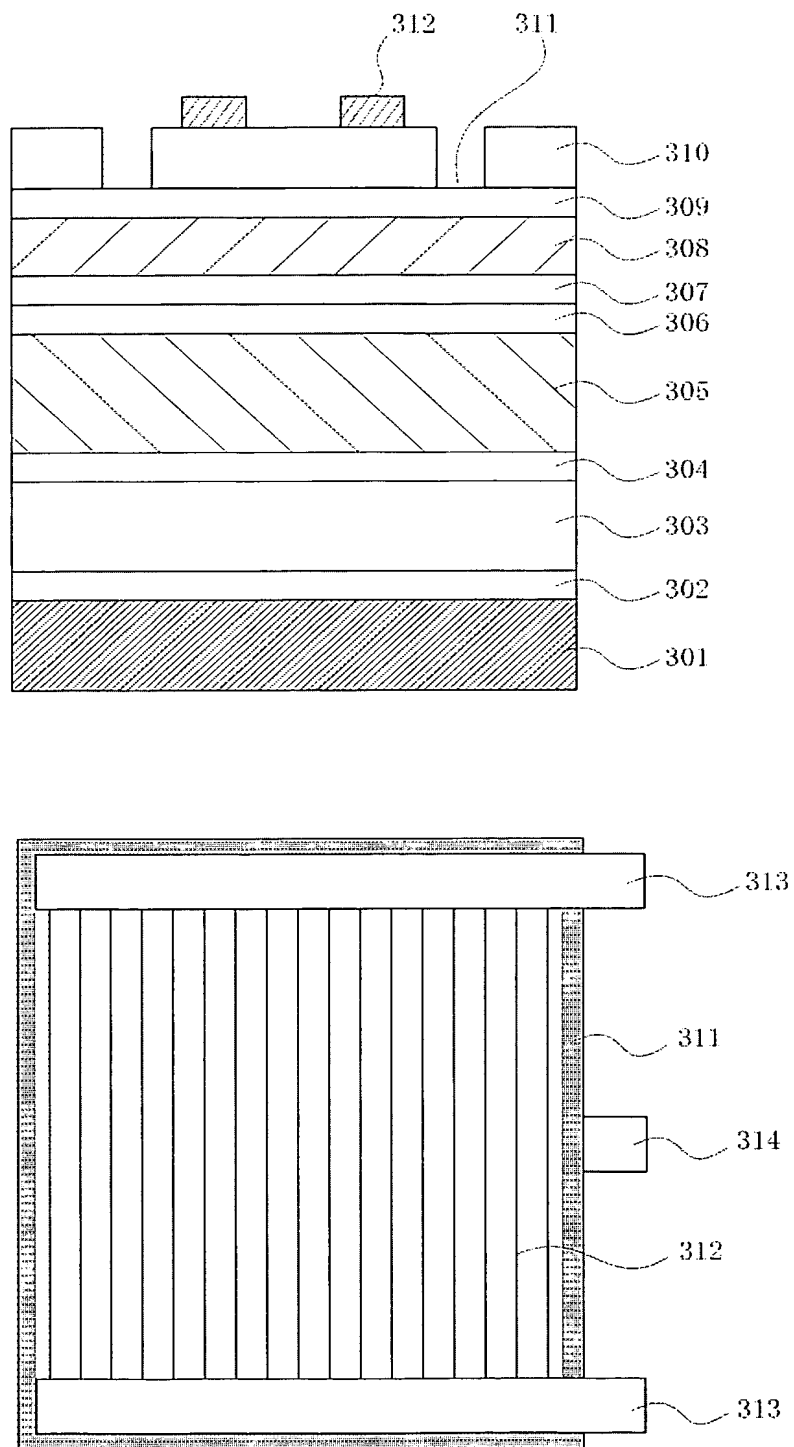
【図 5】



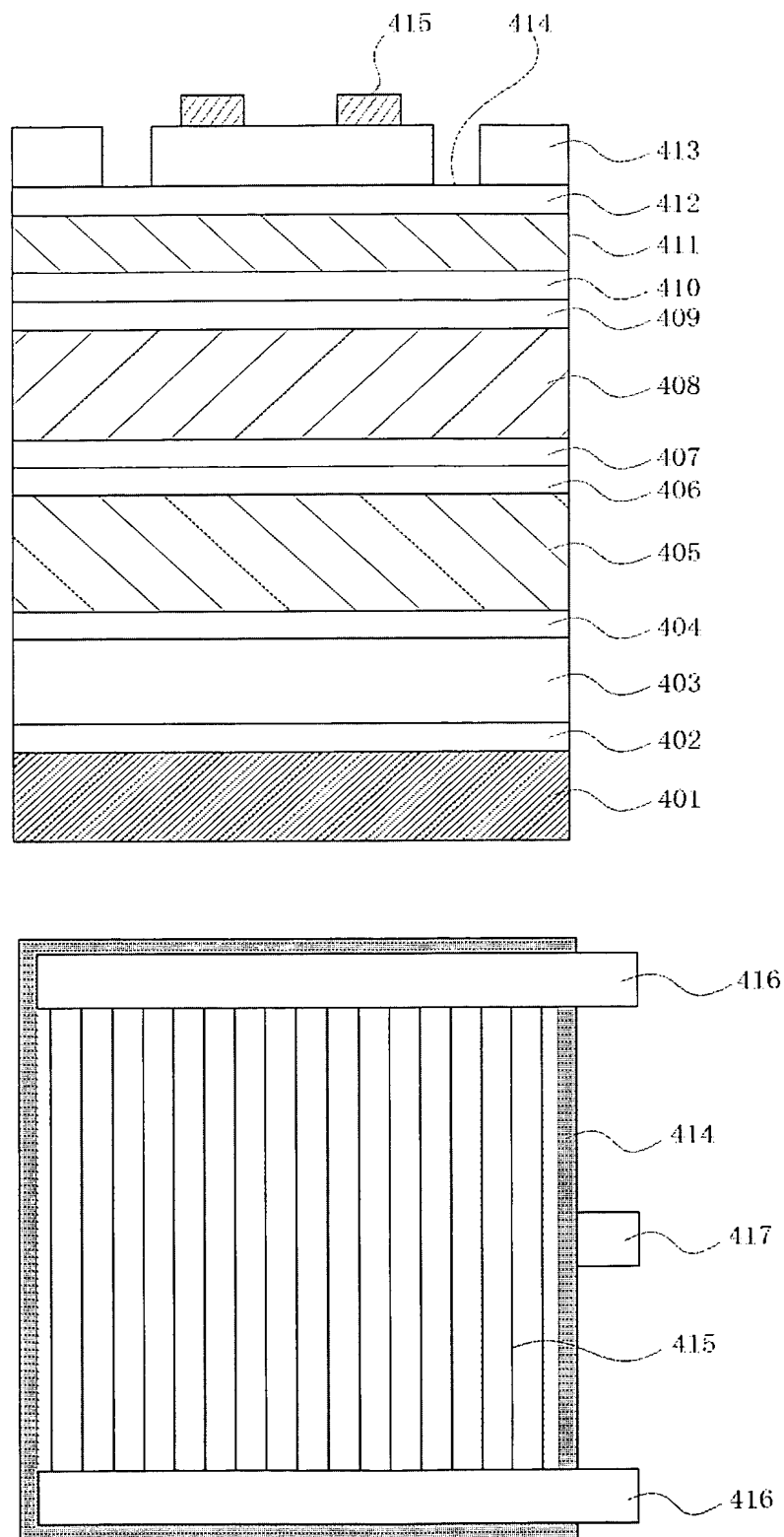
【図 6】



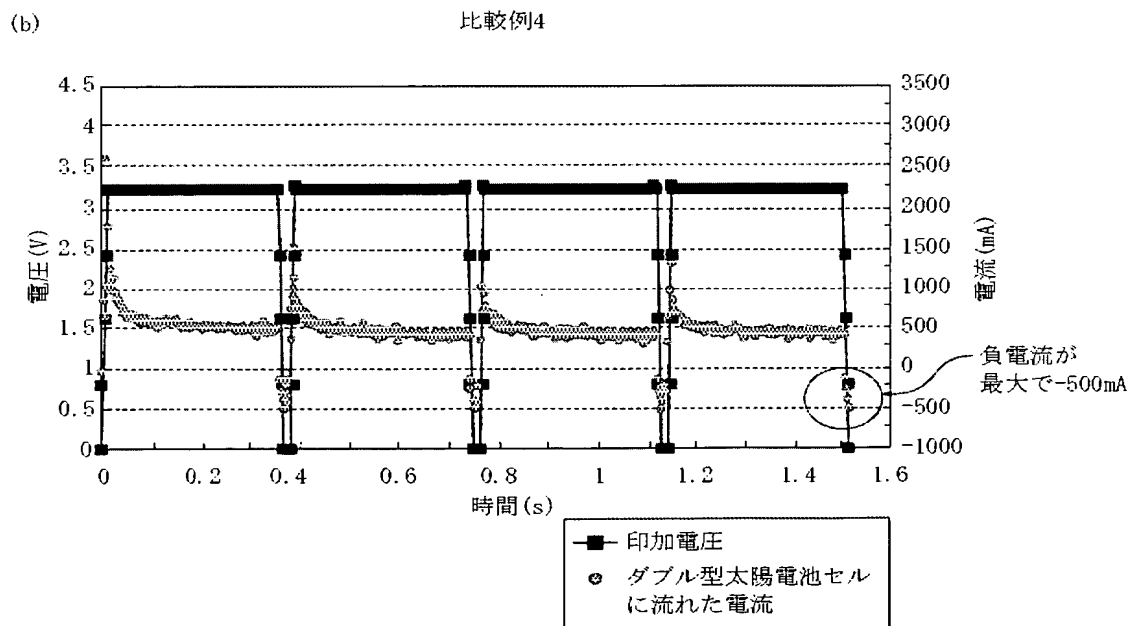
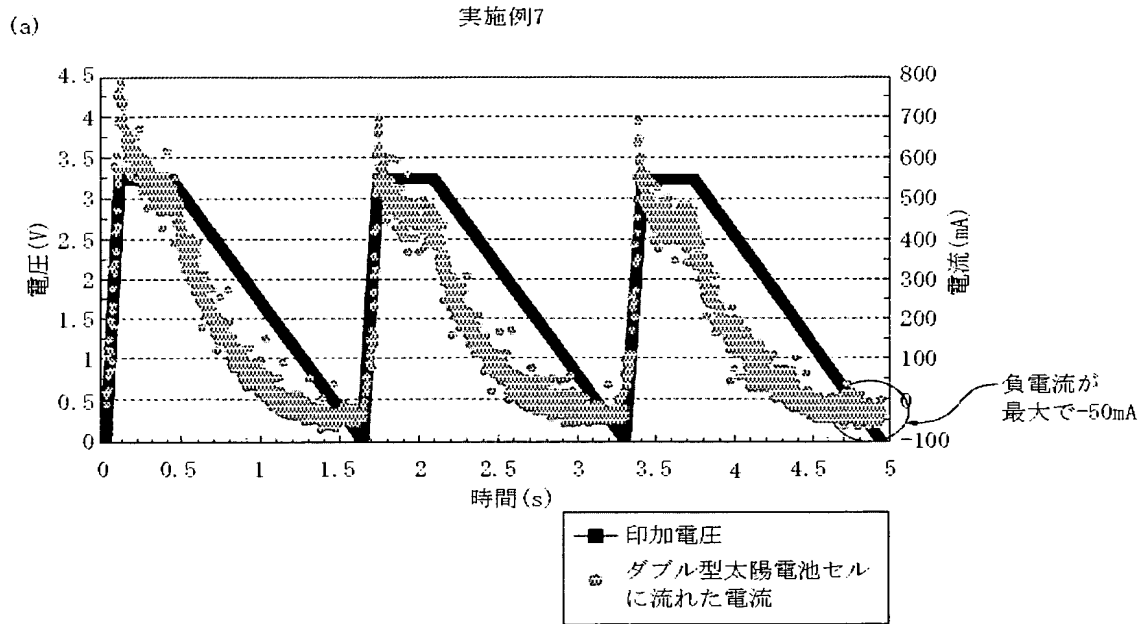
【図 7】



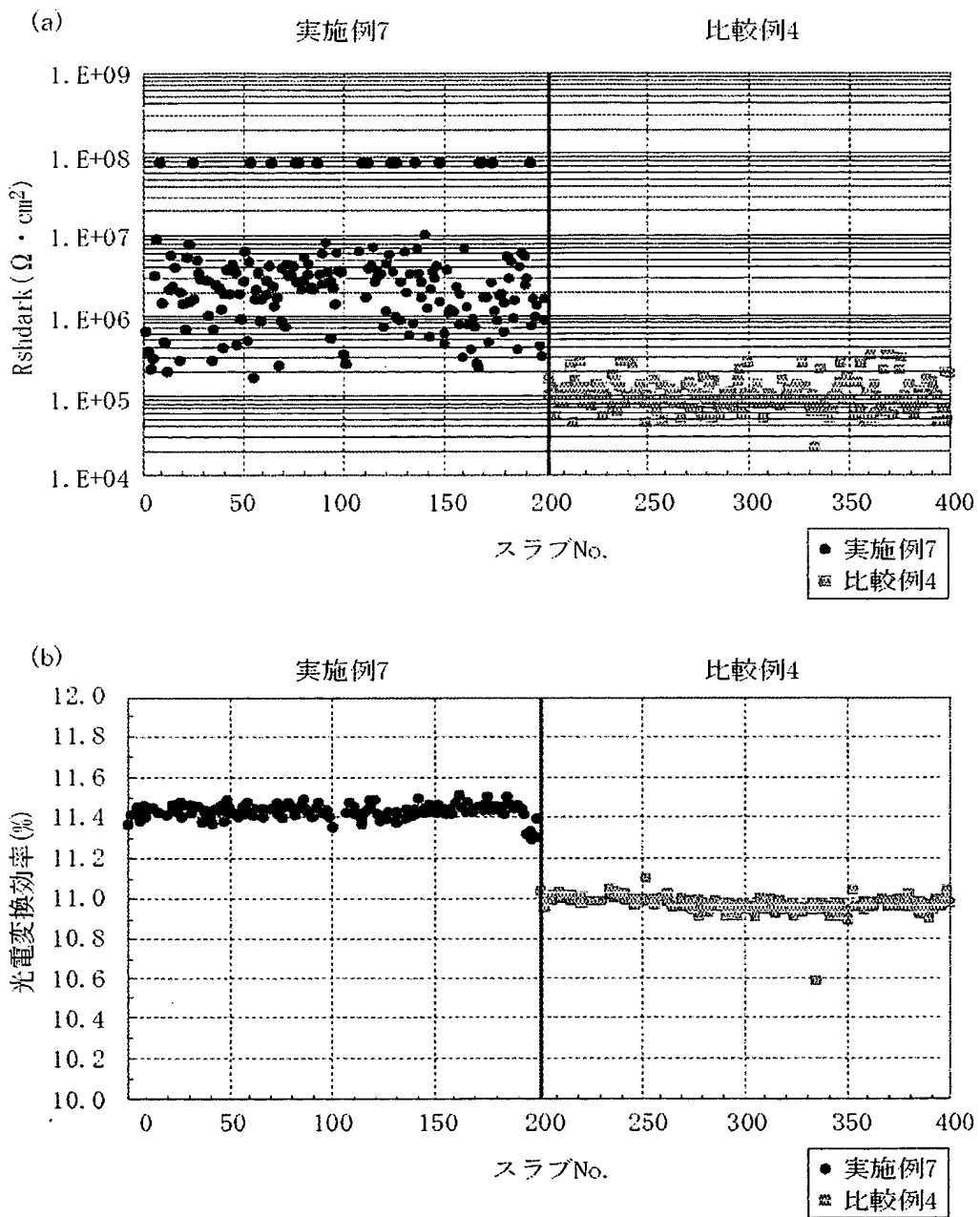
【図 8】



【図 9】



【図 10】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 光起電力素子に内在するシャント部を電解処理により除去する場合に、シャントパスを増大させることなく、確実に選択的にシャント部を除去することにより、良好な特性及び高い歩留りを有する光起電力素子の製造方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも基板上に裏面反射層、半導体層、及び透明電極層が順次積層された光起電力素子を電解質溶液中に浸漬し、該光起電力素子に対し順方向電圧を印加し、該光起電力素子の短絡部における前記透明電極層を還元する電解処理により、該光起電力素子の欠陥による短絡電流通路を選択的に除去する工程を有する光起電力素子の製造方法において、前記光起電力素子に印加した順方向電圧を 0 V 乃至は前記透明電極層の還元反応が起きない順方向電圧まで降下させる際の電圧勾配 $\Delta V / \Delta t$ を $-15 \sim -0.1 \text{ V/s}$ に制御することにより、シャントパスを増大させることなく、確実に選択的にシャント部を除去する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 2 9 4 4 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 1 0 0 7]

1. 変更年月日	1 9 9 0 年 8 月 3 0 日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都大田区下丸子 3 丁目 3 0 番 2 号
氏 名	キャノン株式会社